

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-233630

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)9月17日

C 07 C 31/20

B 8827-4H

B 01 J 23/86

C 07 C 27/04

C 07 D 307/08

7822-4C

// C 07 B 61/00

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造法

⑰ 特 願 平1-53737

⑱ 出 願 平1(1989)3月8日

⑲ 発 明 者 鈴木 貞 勝 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 稲 垣 裕 之 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 上 野 廣 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑳ 出 願 人 東 燃 料 株 式 会 社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 銅およびクロムまたは銅、クロム及び金属Aを含む固体触媒の存在下で、無水マレイン酸および/または無水コハク酸を、気相で接触水素化することを特徴とする1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造法。

[上記、金属Aは、バリウム、亜鉛、マンガン-バリウムまたはマンガン-バリウム-硅素から選ばれる金属または金属群を示す。]

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造法に関し、さらに詳しくは、無水マレイン酸および/または無水コハク酸を、触媒の存在下に気相で接触水素化して1,

4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを製造する方法に関する。

従来の技術

1, 4-ブタンジオールはポリブチレンテレフタレート樹脂やポリウレタン樹脂などの原料として有用な化合物である。従って、1, 4-ブタンジオールの安価でかつ効率のよい製造法の開発が強く望まれている。

従来公知である、無水マレイン酸および/または無水コハク酸またはそれらの誘導体の接触水素化による、γ-ブチロラクトンまたは1, 4-ブタンジオールの製造法としては、以下のようものが開示されている。

(イ) 無水マレイン酸または無水コハク酸などを亜鉛-銅-クロムからなる触媒を用い、気相にて接触水素化するγ-ブチロラクトンの製造法(特公昭44-32567号公報)。

(ロ) 無水マレイン酸および/または無水コハク酸を、酸化銅-酸化ベリリウム-酸化亜鉛還元触媒存在下に、気相で接触水素化すること

によるγ-ブチロラクトンの製造法（特公昭47-23294号公報）。

(ハ) 無水マレイン酸および／またはマレイン酸をⅦ亜族およびⅦ亜族の元素または化合物を含む触媒の存在下に、液相で水添することによる1, 4-ブタンジオールの製造法（特開昭51-133212号公報）。

(ニ) マレイン酸ジエステルまたはフマル酸ジエステルなどを亜クロム酸銅触媒の存在下に、気相で水素添加分解して、1, 4-ブタンジオールを製造する方法（特開昭61-22035号公報、特表昭62-501702号公報）などである。

また、本発明者らも、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を酸化銅-酸化亜鉛触媒の存在下に、気相にて接触水素化を行うことによる1, 4-ブタンジオールの製造法を提案している（特願昭63-175062号）。

一方、テトラヒドロフランもポリテトラメチ

レングリコールなどの原料およびポリ塩化ビニルやポリウレタンなどの溶剤として有用な化合物であり、1, 4-ブタンジオールとともに、安価でかつ効率のよい製造法の開発が望まれている。

従来公知である、無水マレイン酸および／または無水コハク酸などの接触水素化によるテトラヒドロフランの製造法としては、以下のようものが開示されている。

(イ) 無水マレイン酸および／または無水コハク酸および／またはγ-ブチロラクトンなどを銅系触媒および脱水触媒の混合触媒の存在下に、気相で、水添、脱水することによるテトラヒドロフランの製造法（特公昭48-30272号公報）。

(ロ) 無水マレイン酸および／または無水コハク酸などをパラジウム、コバルトおよびニオブからなる固体触媒の存在下に、液相で水素化することによるγ-ブチロラクトンおよび／またはテトラヒドロフランの製造法（特開昭

62-111975号公報）などである。

また、本発明者らも、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を、銅、クロムおよびマンガンを含む固体触媒の存在下に、気相にて接触水素化を行うことによるテトラヒドロフランおよび1, 4-ブタンジオールの製造法を提案している（特願昭63-313760号）。

発明が解決しようとする課題

しかしながら上記に開示された1, 4-ブタンジオールの製造法では、以下のような問題点を有していた。すなわち、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を触媒の存在下、気相で接触水添する方法においては、本発明者らが提案した方法を除いて、γ-ブチロラクトンしか生成せず、目的とする1, 4-ブタンジオールが得られないという問題点があった。また、無水マレイン酸および／またはマレイン酸を触媒の存在下、液相で水添する方法においては約200 kg/cm²という高圧を必要とし、従って膨

大な設備費および運転費が必要であるという問題点があった。さらに、マレイン酸ジエステルなどを触媒の存在下で、気相で水添分解する方法においては、上記のような高圧は必要としないが、無水マレイン酸をジエステル化する工程が必要となりプロセスが極めて複雑になるという問題点があった。すなわち、モノエステルをジエステルに変換する反応は平衡反応であるため、十分に反応を進行させるためには2段階の反応工程が必要となり、モノエステル化の工程を含めると3段階の反応工程の追加が必要である。

一方、上記に開示されたテトラヒドロフランの製造法では、以下のような問題点を有していた。すなわち、無水マレイン酸などを銅系触媒および脱水触媒の混合触媒の存在下で、テトラヒドロフランを製造する方法においては、3つの反応帯域に分けて水添、脱水を行う必要があるため、反応装置が複雑になるとともに、プロセスが複雑化するという問題点があった。また、

パラジウム、コバルトおよびニオブからなる触媒を用いる方法では、液相で水素化反応を行うため高圧を必要とするうえに、 γ -ブチロラクトンを多量に副生するという問題点があった。

また、従来、無水マレイン酸および／または無水コハク酸の気相における接触水素化による1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの併産方法は本発明者らが既に提案した以外には、知られていなかった。

本発明は無水マレイン酸および／または無水コハク酸から1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを製造するに際し、設備費および運転費が高い、プロセスが複雑化するという従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであり、1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの安価でかつ効率のよい併産方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

発明の要旨

本発明者らは、無水マレイン酸および／また

は無水コハク酸の直接水添を低圧下で行って、1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランが製造できうればそのメリットは大きいと考え、その気相水添法を種々検討した。

また、従来、無水マレイン酸および／または無水コハク酸の気相水添において γ -ブチロラクトンしか得られていないのは、いずれも低い水素／原料比かつ常圧近辺で反応を行っているためであると考え、従来より高い水素／原料比および気相を保てる範囲内の加圧下で水素化反応を行ったところ高収率で1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを併産しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は無水マレイン酸および／または無水コハク酸を接触水素化して1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを製造する方法において、銅およびクロムまたは銅、クロムおよび金属Aを含む固体触媒〔上記、金属Aは、バリウム、亜鉛、マンガンーバリウムまたはマンガンーバリウムー珪素から選ばれる

金属または金属群を示す。〕の存在下に、気相で反応を行うことを特徴とする1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造法に関するものである。

触 媒

本発明で用いられる触媒は、通常は予め酸化銅ー酸化クロムなどの金属酸化物触媒を還元したものである。このような触媒は、たとえば水に硝酸銅等の銅化合物および硝酸クロムなどのクロム化合物を溶解し、加温攪拌下に炭酸ナトリウム水溶液を溶液が中性になるまで滴下混合し、得られた固体を濾別後、固体に塩化バリウムなどのバリウム化合物水溶液を更に加えて、乾燥、焼成工程を経た後、成形機を用いて所定の形状に成形することにより調製する。この調製法では酸化銅ー酸化クロムー酸化バリウム触媒が得られる。他の金属との組合せも同様に行う。

本発明の触媒の還元は、たとえば、2容量%の水素を含む窒素ガスを触媒に対して、常温・

常圧換算でのガス空間速度(G.H.S.V.、以下、G.H.S.V.は、すべて常温・常圧換算値で示す。)2400時間⁻¹程度で数十kg/cd Gの加圧下に170℃にて1昼夜流通後、さらに水素濃度を徐々に上げ100容量%として、触媒床温度200℃にて数時間流通することにより処理を行う。

溶 媒

本発明で用いられる溶媒は特に限定しないが、たとえば、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、1, 4-ジオイサンなどが用いられる。このうち γ -ブチロラクトンは、無水マレイン酸および無水コハク酸の良溶媒であるとともに水添生成物の一つであり、かつ1, 4-ブタンジオールの中間体と考えられるので特に好ましい。また溶媒は用いなくともよい。

接触条件

無水マレイン酸および／または無水コハク酸と水素ガスとの混合気体と触媒との接触は、従

来から知られている方法の中から適宜選択できる。たとえば、混合気体と接触とを固定床方式で接触させる方法、移動床方式で接触させる方法、流動床方式で接触させる方法などを採用することができる。また場合によっては、混合気体と触媒を回分方式で接触させることもできる。

無水マレイン酸および／または無水コハク酸と水素ガスとの混合気体と触媒との接触時間は、G.H.S.V.で1000～100000時間⁻¹、好ましくは1500～20000時間⁻¹程度である。

本発明における反応温度は170～280℃程度であり、反応圧力は10～100 kg/cm²G程度であり、無水マレイン酸および／または無水コハク酸に対する水素ガスのモル比は50～1500程度である。反応温度、反応圧力および水素ガス／原料モル比は系を気相に保ちうる範囲から適宜選択される。

但し、水素ガス／原料モル比が50未満であると、反応速度の低下および炭素質物質の生成

による触媒劣化を引起し易く、一方1500を超えると大量の水素をリサイクルしなければならないので経済的に不利となりいずれも好ましくない。

本発明における生成物中の1,4-ブタンジオールとテトラヒドロフランの生成比は、用いる触媒、反応圧力および反応温度により異なるものの、一般的には、モル比でテトラヒドロフラン／1,4-ブタンジオール=0/100～100/0の範囲である。

また反応終了後の反応混合物中の1,4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランは公知の方法、たとえば蒸留などにより容易に分離できる。

発明の効果

本発明の方法により、無水マレイン酸および／または無水コハク酸から1,4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを1段階反応にて高収率で得ることができ、かつその製造プロセスを著しく簡略化できうる。さらに、液相水

添技術と比較して、はるかに低圧下で1,4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを製造することができるので、設備費および運転費を低減できるという効果が得られる。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

銅、クロム、マンガン、バリウムを金属として、それぞれ27.6重量%、31.2重量%、2.5重量%および0.6重量%含有する市販の銅クロム系酸化物触媒（日揮化学工業製商品名N201）15ccを固定床反応器（15mmφ×600mm）に充填し、窒素気流中で40 kg/cm²Gに加圧するとともに170℃に加熱した。その後、窒素気流中に水素を徐々に添加して、2容量%の水素を含む窒素ガスを40 kg/cm²G、170℃、G.H.S.V.2400時間⁻¹にて1晩流通した。さらに触媒床温度が200℃を超えないように注意しながら、水素濃度を徐々に上げ100容量%の水素とし、40 kg/cm²G、200

℃、G.H.S.V.2400時間⁻¹にて2時間還元処理を行った。

上記の固定床反応器を230℃に加熱した後、無水マレイン酸のγ-ブチロラクトン溶液（無水マレイン酸／γ-ブチロラクトン=1/1モル比）および水素を無水マレイン酸およびγ-ブチロラクトンの和1モルに対し200モルの割合で40 kg/cm²Gの加圧下G.H.S.V.9600時間⁻¹の条件下で流通した。生成物はガスクロマトグラフィーにより分析し、生成物の同定はGC-MSによって行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1,4-ブタンジオールが50.1モル%、テトラヒドロフランが39.7モル%およびn-ブタノールが1.2モル%生成した。その他にn-プロパノールが微量生成したが、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 2

触媒の還元処理時の圧力および反応圧力を

1.5 kg/cm² G、反応温度を210℃、無水マレイン酸とγ-ブチロラクトンのモル比を1/3、G.H.S.V.を3200時間⁻¹とした以外は、実施例1と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1, 4-ブタンジオールが10.6モル%、テトラヒドロフランが84.2モル%およびn-ブタノールが4.9モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 3

銅、クロム、マンガン、バリウム、珪素を金属としてそれぞれ33.9重量%、28.8重量%、1.4重量%、0.6重量%および1.6重量%含有する市販の銅クロム系酸化物触媒（日揮化学銅製商品名N202D）を用いた以外は、実施例2と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100

銅、クロムを金属としてそれぞれ40重量%および26.5重量%含有する市販の銅クロム系酸化物触媒（日産ガードラー銅製商品名G-13）を用いた以外は、実施例2と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1, 4-ブタンジオールが14.4モル%、テトラヒドロフランが32.9モル%およびn-ブタノールが3.9モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 6

硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 48.32 g および硝酸クロム ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 160.06 g を水600 ml に溶解した。この溶液を70～75℃に保ちながら攪拌下に1モル/l の濃度の炭酸ナトリウム水溶液を、溶液のpHが7.1になるまで滴下し、その後約80℃に保って90分間攪拌を続けた。放冷後、得られた固体を濾別し、60℃の温水約10 l を用いて通水洗浄した後、

モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1, 4-ブタンジオールが61.1モル%、テトラヒドロフランが35.1モル%およびn-ブタノールが3.5モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 4

銅、クロム、バリウムを金属としてそれぞれ27.2重量%、25.3重量%、および7.2重量%含有する市販の銅クロム系酸化物触媒（ハーショー・ケミカル・カンパニー製商品名Cu-1117T）を用いて、反応温度を190℃とした以外は、実施例2と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1, 4-ブタンジオールが51.2モル%、テトラヒドロフランが5.6モル%およびn-ブタノールが4.3モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 5

該固体に塩化バリウム ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 2.4 g を水200 ml に溶解した溶液を加えた。該溶液を室温にて30分間攪拌後、120℃にて1晩放置して蒸発乾固しさらに400℃にて3時間焼成して43 g の固体を得た。この固体を成形、粉碎後6～10メッシュをふるいと取り、酸化銅、酸化クロムおよび酸化バリウムからなる固体触媒を得た。得られた触媒の銅、クロム、バリウムの金属としての含有量はそれぞれ26.6重量%、43.5重量%および2.9重量%であった。

上記で調製した触媒15 ccを用いて、実施例4と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1, 4-ブタンジオールが43.5モル%、テトラヒドロフランが8.3モル%およびn-ブタノールが2.7モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 7

無水マレイン酸を無水コハク酸に代えた以外は、実施例 2 と同様にして触媒の還元処理および反応を行ったところ、実施例 2 とほぼ同様の反応生成物が得られた。

実施例 8

実施例 6 で使用した還元触媒を用い、無水マレイン酸の 1, 4-ジオキサン溶液（無水マレイン酸 / 1, 4-ジオキサン = 1 / 3 モル比）および水素を無水マレイン酸 1 モルに対し 800 モルの割合で、210℃、15 kg / cm² G の加圧下、G.H.S.V. 3500 時間⁻¹の条件下で流通した。

その結果、無水マレイン酸の転化率は 100 モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、テトラヒドロフランが 92.4 モル%および n-ブタノールが 6.8 モル%生成した。尚、無水コハク酸、1, 4-ブタンジオールおよび γ-ブチロラクトンは生成物中より検出されなかった。

実施例 9

1, 4-ブタンジオールが 16.8 モル%、テトラヒドロフランが 42.4 モル%および n-ブタノールが 2.5 モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 11

無水マレイン酸の γ-ブチロラクトン溶液の代わりに、無水マレイン酸と無水コハク酸を γ-ブチロラクトンに溶解した溶液（無水マレイン酸 / 無水コハク酸 / γ-ブチロラクトン = 3 / 1 / 4 モル比）を用い、水素を無水マレイン酸、無水コハク酸および γ-ブチロラクトンの和 1 モルに対し 200 モルの割合で流通した以外は実施例 1 と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は 100 モル%であり、供給した無水マレイン酸と無水コハク酸の和に対して、1, 4-ブタンジオールが 48.7 モル%、テトラヒドロフランが 45.3 モル%および n-ブタノールが 2.1 モル%生成した。

実施例 8 で使用した還元触媒を用い、溶媒を使用せずに、無水マレイン酸と水素の混合気体（1 : 600 モル比）を 220℃、60 kg / cm² G の加圧下、G.H.S.V. 4800 時間⁻¹の条件下で流通した。

その結果、無水マレイン酸の転化率は 100 モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1, 4-ブタンジオールが 80.6 モル%およびテトラヒドロフランが 16.3 モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 10

銅、クロム、亜鉛を金属としてそれぞれ 10.6 重量%、22.2 重量%および 33.1 重量%含有する市販の銅クロム系酸化物触媒（東洋シーシーアイ製商品名 KMB）を用いた以外は実施例 2 と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は 100 モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、

手 続 補 正 書

平成 1 年 6 月 22 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示 平成 1 年特許願第 53737 号
2. 発明の名称 1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 東京都千代田区北千代一丁目 1 番 1 号
名 称 東亜燃料工業株式会社
代表者 中原伸之
4. 代 理 人 〒105
住 所 東京都港区虎ノ門一丁目 16 番 2 号
虎ノ門千代田ビル 電話 (504) 1894 番
氏 名 弁理士 (7179) 内 田 明
(ほか 2 名)
5. 補正命令の日付 自発補正
6. 補正により増加する発明の数



7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

- (1) 明細書第3頁第4行目の第2番目の「Ⅶ亜族」を「Ⅷ亜族」と訂正する。
- (2) 明細書第10頁第12行目の「1,4 - ジオイサン」を「1,4 - ジオキササン」と訂正する。
- (3) 明細書第11頁下から第1行目の「低下みよび」を「低下および」と訂正する。
- (4) 明細書第12頁下から第3行目の「1段階反応」を「1段反応」と訂正する。
- (5) 明細書第14頁第5行目の「γ-ブチロラクトン」を「γ-ブチロラクトン」と訂正する。
- (6) 明細書第21頁下から第6行目の「無水マレイン酸の転化率は100」を「無水マレイン酸および無水コハク酸の転化率はともに100」と訂正する。